

Marcus P.L. Huinck  
New Application  
Filed April 20, 2004  
Docket 0142-0456P  
BIRCH, STEWART, KOLASCH: BIRCH,  
LLP  
(703) 205-8000

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 7 mei 2003 onder nummer 1023355,

ten name van:

**OCÉ-TECHNOLOGIES B.V.**

te Venlo

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Hot melt inkt omvattend een mengsel van kleurstoffen",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 7 oktober 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

Mw. M.M. Enhus

10 23355

7

**UITTREKSEL**

De uitvinding betreft een inksamenstelling welke vast is bij kamertemperatuur en vloeibaar bij een hogere temperatuur, omvattend een niet-waterige dragersamenstelling  
5 en twee verenigbare kleurstoffen waarvan er één fluorescerend is en één niet-fluorescerend waarbij de kleurstoffen van hetzelfde type zijn.

7<sup>II</sup>

Océ-Technologies B.V., te Venlo

**Hot melt Inkt omvattend een mengsel van kleurstoffen**

- 5 De uitvinding betreft een inksamenstelling welke vast is bij kamertemperatuur en vloeibaar bij een hogere temperatuur, omvattend een niet-waterige dragersamenstelling en twee verenigbare kleurstoffen waarvan er één fluorescerend is en één niet-fluorescerend.
- 10 Een dergelijke inksamenstelling, welke ook bekend staat onder de naam hot melt inkt, is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift US 5,507,864. In dit octrooischrift is een hot melt inkt beschreven welke als drager een samenstelling bevat die gebaseerd is op een vetzuuramide verbinding, in het bijzonder een tetra-amide verbinding. Om een inkt te verkrijgen welke voldoende kleurverzadiging kent wordt een combinatie van een
- 15 fluorescerende en niet-fluorescerende kleurstof toegepast welke van een verschillend type zijn. Uit de Color Index (C.I.) kan eenvoudig worden afgeleid of kleurstoffen van een verschillend type zijn. Als voorbeeld wordt een inkt beschreven welke een combinatie van C.I. Solvent Red 172 bevat (niet-fluorescerende kleurstof van het anthraquinon type) en C.I. Solvent Red 49 (een fluorescerende rhodamine kleurstof van
- 20 het xantheen type). Het gebruiken van kleurstoffen van verschillende chemische types biedt de mogelijkheid om bij verzadiging van de dragersamenstelling met de ene kleurstof toch nog een relatief grote hoeveelheid van de andere kleurstof op te lossen. Op deze wijze kan een hot melt inkt worden verkregen welke een diepe, krachtige kleur heeft.
- 25
- Nadeel van de bekende hot melt inkt is dat de kleurindruk van een gedrukt full-colour beeld waarbij deze inkt is gebruikt, aan verandering onderhevig is, zelfs wanneer het ontvangstmateriaal met de hierop aangebrachte inkt in het donker wordt bewaard. Dit sluit een aantasting van de kleurstoffen door UV straling, hetgeen een bekende oorzaak
- 30 is van kleurverandering bij kleurstoffen, vrijwel uit.
- Doel van de uitvinding is om een hot melt inkt te verkrijgen welke tegemoet komt aan het hiervoor beschreven nadeel. Hiertoe is een inksamenstelling volgens de aanhef uitgevonden daartoe gekenmerkt dat de kleurstoffen van hetzelfde type zijn.
- 35 Verrassenderwijs blijkt dat een dergelijke inkt beter bestand is tegen kleurverandering.

De reden hiervoor is niet geheel duidelijk maar zou kunnen samenhangen met het feit dat kleurstoffen van hetzelfde type een minder grote neiging hebben om te ontmengen uit de dragersamenstelling. Ontmenging, bijvoorbeeld het vormen van clusters al dan niet gekristalliseerde kleurstofmoleculen in de gestolde inksamenstelling kan een grote  
5 kleurverandering teweeg brengen, in het bijzonder een verlies aan kleursterkte (Chroma). Dat ontmenging een mogelijk oorzaak zou kunnen zijn kan als volgt begrepen worden. Een hot melt inkt is veelal een complexe samenstelling van dragermaterialen (vaak een mengsel van amorf en kristallijne materialen), viscositeitsregelaars, anti-oxidanten en kleurstoffen. Het is moeilijk om een inkt samen  
10 te stellen zodanig dat alle componenten van deze inkt onder alle omstandigheden met elkaar verenigbaar zijn. Zo wordt een hot melt inkt tijdens het printen typisch opgewarmd tot een temperatuur van 140°C. Na het printen koelt deze inkt af tot een temperatuur van 20°C. Bovendien wordt een inkt voordat deze daadwerkelijk geprint wordt veelal aan diverse opwarm-afkoel cycli blootgesteld in een printhead. Hierdoor is  
15 de kans op het ontmengen van componenten aanwezig. Omdat de kleurstoffen in de inkt volgens de uitvinding dezelfde chemische herkomst hebben, dat wil zeggen van hetzelfde basismolecule zijn afgeleid, passen deze als vanzelf bij elkaar en zal het ontmengen van één van beide kleurstoffen uit de dragersamenstelling van de inkt veel onwaarschijnlijker zijn. Daarnaast biedt deze oplossing het voordeel dat het vinden van  
20 een optimale dragersamenstelling eenvoudiger zal zijn omdat deze slechts in staat hoeft te zijn kleurstoffen van hetzelfde type op te lossen.

In een uitvoeringsvorm zijn de kleurstoffen van het anthraquinon type. Het blijkt dat hierdoor nog beter tegemoet wordt gekomen aan het nadeel dat de bekende inkten  
25 hebben. Inkten volgens deze uitvoeringsvorm zijn bijzonder kleurecht wanneer vergeleken met de bekende inkten bij opslag in het donker. De reden hiervoor is niet gelegen in het feit dat anthraquinon kleurstoffen goed bestand zijn tegen UV-belasting. Deze eigenschap is niet relevant bij opslag in het donker. Blijkbaar zijn kleurstoffen van dit type, waartoe bijvoorbeeld de kleurstoffen CI Solvent RED 145 tot en met 151  
30 behoren en de kleurstoffen zoals beschreven in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Edition, Volume 8, pagina's 1 tot en met 57, onderling dermate verenigbaar dat inkten kunnen worden verkregen met een bijzonder goede kleurstabiliteit.

35 In een verdere uitvoeringsvorm is de fluorescerende kleurstof CI Solvent Red 149 is en

de niet-fluorescerende kleurstof CI Solvent Red 172. Het blijkt dat een inkt welke een kleurstofsamenstelling volgens deze uitvoeringsvorm bevat een bijzonder fraaie magenta kleur heeft, van een voldoende sterkte en lichtheid en bovendien dat deze kleur zeer stabiel is.

5

De uitvinding zal nu verder worden toegelicht aan de hand van onderstaande voorbeelden.

Voorbeeld 1 is een inksamenstelling volgens de uitvinding.

10 

Voorbeeld 2 is een volgende inksamenstelling volgens de uitvinding

Voorbeeld 3 geeft weer hoe een binder voor gebruik in een dragersamenstelling gemaakt kan worden.

15 

***Voorbeeld 1***

Een hot melt inkt volgens de uitvinding is gebaseerd op een dragersamenstelling die 65 massaprocent bevat van de bisester die is ontstaan door reactie van 1,4 dimethanol trans-cyclohexaan en twee molequivalenten orthomethylbenzoëzuur. Deze verbinding, ookwel Cyclo-2T genoemd, is bekend uit EP 1 067 157 (tabel 2, onder D, verbinding  
20 17). Daarnaast bevat de dragersamenstelling 35 massaprocent van een amorfe component welke een mengsel is van verschillende verbindingen. In voorbeeld 3 is aangegeven hoe deze amorfe component verkregen kan worden. Als kleurstoffen zijn per 100 gram dragersamenstelling 1,125 gram CI Solvent Red 172 en 1,125 gram CI Solvent Red 149 toegevoegd. CI Solvent Red 172 is verkrijgbaar bij de firma Buckeye  
25 onder de handelsnaam LambdaPlast Red L2B. Deze kleurstof is ook bekend onder de namen Morplus Magenta 36 en Xindasol Red 172. CI Solvent Red 149 is eveneens verkrijgbaar bij de firma Buckeye onder de handelsnaam LambdaPlast FL Red FGA. Deze kleurstof is ook bekend onder de namen Sumiplast Red HFG en Xindasol Red 149.

30 

De inkt welke op deze manier is verkregen blijkt een sprankelende magenta kleur te hebben welke nauwelijks onderhevig is aan kleurverandering wanneer deze inkt is overgebracht op een plain paper ontvangstmateriaal en in het donker wordt bewaard.

35

**Voorbeeld 2**

De inkt volgens dit voorbeeld is vrijwel identiek aan de inkt volgens voorbeeld 1.

Verskil is dat in plaats van de kleurstof CI Solvent Red 149, de kleurstof CI Solvent Red 150 is toegepast. Deze kleurstof is verkrijgbaar bij de firma Arimoto Chemical

5 Corporation Ltd onder de naam Plast Red 8365. Deze kleurstof is ook bekend onder de naam Sumiplast Red HF 4G.

Ook met deze fluorescerende kleurstof van het anthraquinon type wordt een sprankelende magenta kleur verkregen welke nauwelijks onderhevig is aan kleurverandering wanneer deze inkt is overgebracht op een plain paper

10 ontvangstmateriaal en in het donker wordt bewaard.

Het moge duidelijk zijn dat de inkten volgens de voorbeelden 1 en 2 slechts uitvoeringsvormen zijn van de huidige uitvinding en bovendien, dat inkten voor gebruik in de praktijk naast kleurstoffen en een dragersamenstelling allerlei toevoegingen

15 kunnen bevatten zoals anti-oxidanten, viscositeitsregelaars, biociden, pigmenten etc.

**Voorbeeld 3**

In dit voorbeeld wordt een werkwijze beschreven welke gebruikt is voor het maken van reactieproduct van di-isopropanolamine, benzoëzuur en barnsteenzuuranhydride. Een

20 reactiekolf van 1 liter werd voorzien van een mechanisch roerwerk, een thermometer en een DeanStark opzet. In de kolf werden 261,06 gram (1,960 mol) di-isopropanolamine (type S, BASF), 540,88 gram (4,429 mol) benzoëzuur (Aldrich) en 69,69 gram (0,696 mol) barnsteenzuuranhydride (Aldrich) gebracht. Een kleine hoeveelheid o-Xyleen,

25 ongeveer 60 ml, werd toegevoegd als sleepmiddel om het vrijkomend water te verwijderen. Het reactiemengsel werd onder een stikstofatmosfeer gehouden en gedurende 1 uur verhit op 165°C, waarna de reactietemperatuur op 180°C werd gebracht. Na 6 uur werd de temperatuur teruggebracht tot 160°C en werd de kolf onder een vacuüm gezet om het o-Xyleen te verwijderen. Na ongeveer 1 uur kon het

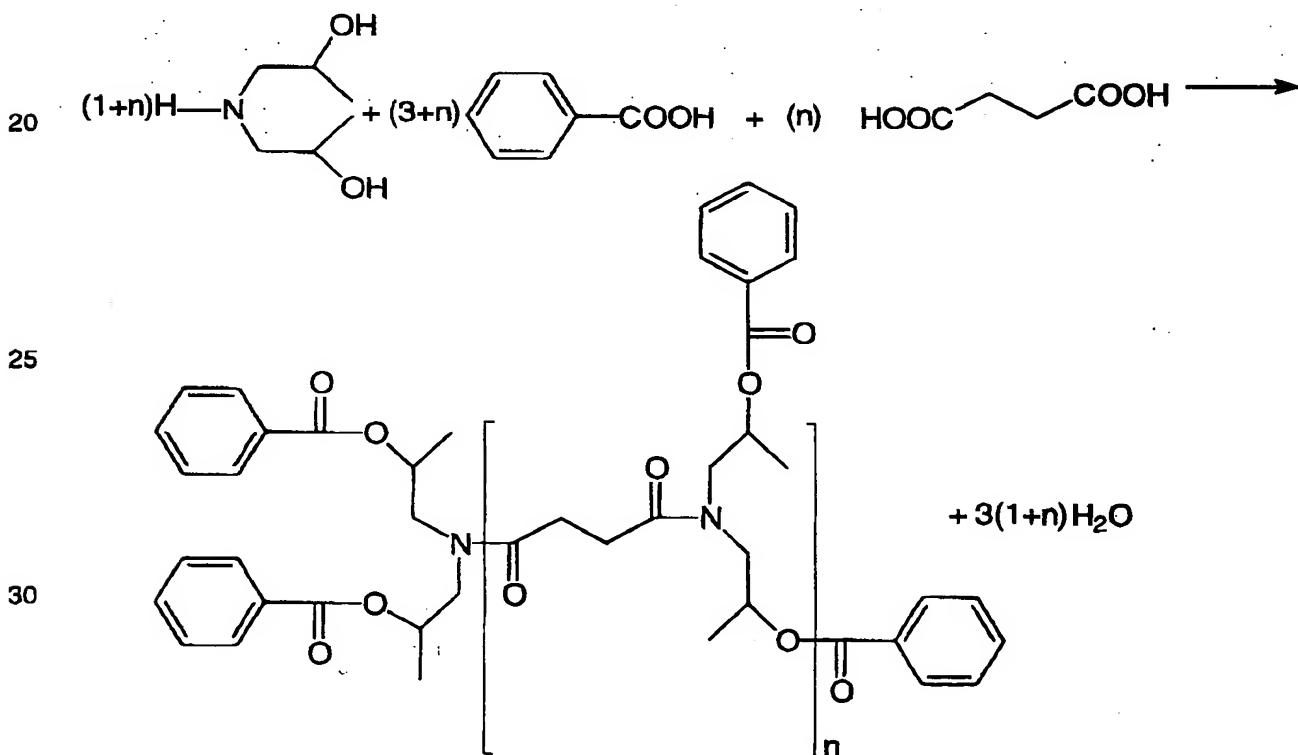
30 reactiemengsel worden afgetapt. Uit analyse bleek dat het aantal gemiddelde moleculegewicht ( $M_n$ ) 583 was en het gewichtsgemiddelde moleculegewicht ( $M_w$ ) 733. De verhouding tussen  $M_w$  en  $M_n$  (1,26) duidt erop dat er een mengsel van verbindingen is ontstaan. Hieronder (formule 1) is schematisch aangegeven welke verbindingen kunnen ontstaan bij de reactie tussen di-isopropanolamine, benzoëzuur en

35 barnsteenzuur (opgemerkt zij formule 1 de meest waarschijnlijke structuur van de

ontstane-verbindingen weergeeft). De reactie laat het ontstaan van een monodisperse verbinding zien. De verhouding aan reactanten zoals weergegeven in de formule hoort bij een gekozen waarde voor  $n$ . Deze verhouding hoeft niet gelijk te zijn aan de verhouding voor de overall reactie, waarbij namelijk een mengsel van verbindingen met verschillende waarden voor  $n$  ontstaat.

Bij de reactie volgens dit voorbeeld is een verhouding gekozen die gelijk is aan 2,82 : 6,36 : 1 (di-isopropanolamine : benzoëzuur : bamsteenzuuranhydride). Dit betekent dat er  $3 \times 2,82 = 8,46$  molequivalenten aan reactieve NH/OH groepen zijn in het amine, tegen  $6,36 + 2 \times 1,00 = 8,36$  molequivalenten zure groepen in het benzoëzuur en anhydride. Er is dus sprake van een zeer kleine overmaat (circa 1%) aan di-isopropanolamine.

Uit een GPC-analyse volgde dat het mengsel ongeveer 45 massaprocent van de verbinding met  $n = 0$  bevatte, ongeveer 40 massaprocent van de verbinding met  $n = 1$  bevatte en ongeveer 15 massaprocent van verbindingen met  $n = 2$  of hoger bevatte. Dit komt ongeveer overeen met 60 molprocent van de verbinding met  $n = 0$ ; 30 molprocent van de verbinding met  $n = 1$  en 10 molprocent van verbindingen met  $n = 2$  of hoger.



**CONCLUSIES**

- 1 Een inksamenstelling welke vast is bij kamertemperatuur en vloeibaar bij een hogere temperatuur, omvattend een niet-waterige dragersamenstelling en twee verenigbare
- 5 kleurstoffen waarvan er één fluorescerend is en één niet-fluorescerend met het kenmerk dat genoemde kleurstoffen van hetzelfde type zijn.
2. Een inksamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de kleurstoffen van het anthraquinon type zijn.
- 10 3. Een inksamenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk dat de fluorescerende kleurstof CI Solvent Red 149 is en de niet-fluorescerende kleurstof CI Solvent Red 172.